WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C01F 11/18, D21C 5/02

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 97/28087

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

7. August 1997 (07.08.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE97/00197

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Januar 1997 (29.01.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 03 449.3

31. Januar 1996 (31.01.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PA-PIERTECHNISCHE STIFTUNG [DE/DE]; Hessstrasse 134, 1-80797 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MURR, Josef [DE/DE]; Aberlestrasse 17, D-81371 München (DE).

(74) Anwalt: PERREY, Ralf; Müller-Boré & Partner, Grafinger Strasse 2, D-81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CALCIUM CARBONATE FROM CALCIUM-CONTAINING RESIDUES

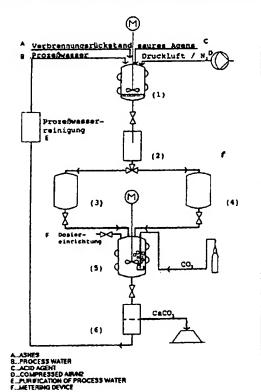
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CALCIUMCARBONAT AUS CALCIUM-HALTIGEN RESTSTOFFEN

(57) Abstract

The invention concerns a process for producing calcium carbonate from calcium-containing residues, in particular from calcium-containing ashes of residues produced during paper manufacture. The calcium carbonate produced in this way can be used as filler and coating pigment in paper manufacture and finishing.

(57) Zusammenfassung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calcium-haltigen Reststoffen, insbesondere aus Calcium-haltigen Verbrennungsrückständen von bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen, wobei das so hergestellte Calciumcarbonat als Füllstoff und Streichpigment in der Papiererzeugung und -veredelung eingesetzt werden kann.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AM | Armeniea | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mex iko | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|--|
| AT | Osterreich | GE | Georgien | NE | Niger | |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande | |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen | |
| BE | Betgien | HU | Ungara | NZ | Neusceland | |
| BF | Burkina Faso | IR | Irland | PL | Polen | |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal | |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumanien | |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Foderation | |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan | |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden | |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur | |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenica | |
| CH | Schweiz | u | Liechtenstein | SK | Slowakei | |
| a | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal | |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swaziland | |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad | |
| CS | Tschechoslowskei | LU | Luxemburg | TG | Togo | |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | .Tadschikistan | |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago | |
| DK | Dinemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine | |
| EE | Euland | MG | Madagaskar | UG | Uganda | |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika | |
| Fl | Pingland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan | |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam | |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | | |
| | | | | | | |

Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calciumhaltigen Reststoffen

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calcium-haltigen Reststoffen, insbesondere aus Calcium-haltigen Verbrennungsrückständen von bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen.

Reststoffe müssen unter Aufwendung hoher Deponiekosten bzw. Zuzahlungen abgelagert oder stofflich verwertet werden. Um die Deponie- bzw. Entsorgungs- bzw. Verwertungskosten möglichst gering zu halten, werden diese Reststoffe verbrannt, was zu einer Gewichtsreduzierung und somit auch zu eine Reduzierung der vorstehend aufgeführten Kosten zur Folge hat. Beispielsweise führt die Verbrennung von bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen, bezogen auf die trockene Reststoffmenge, zu einer Gewichtsreduzierung von etwa 50 bis 60%. Aufgrund dieser sowohl ökonomischen als auch ökologischen Vorteile der Gewichtsreduzierung nimmt die Verbrennung von Reststoffen, üblicherweise unter Nutzung der hohen Heizwerte der Reststoffe, zu, was zwangsläufig zu einem steigenden Anfall von Verbrennungsrückstanden führt. Diese Verbrennungsrückstände müssen jedoch auch unter Aufwendung hoher Deponiekosten bzw. Zuzahlungen abgelagert oder stofflich verwertet werden.

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, daß beispielsweise die Verbrennungsrückstände der insbesondere bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffe teilweise über 20 Gew.-% Calcium enthalten. Weitere Hauptbestandteile sind Silicium, Aluminium und Magnesium, die überwiegend als wasserunlösliche Verbindungen vorliegen. Die Quelle der hohen Calciumgehalte in

- 2 -

den Verbrennungsrückstanden ist Calciumcarbonat, das in zunehmendem Maße als Füllstoff und Streichpigment in der papiererzeugung und -veredelung eingesetzt wird. Neben dem natürlichen, aus der Kreide-Formation stammenden Calciumcarbonat (CCN) wird auch synthetisches, gefälltes Calciumcarbonat (CCP) verwendet. Aufgrund der hohen Temperaturen des Reststoffverbrennungsprozesses liegt das Calcium teilweise als Calciumoxid und teilweise als wasserunlösliche Calciumverbindungen, z.B. Calciumsilicate, vor, und ist deshalb insbesondere für die Papierherstellung nicht mehr verwendbar.

CCP wird großtechnisch durch Brennen von Kalkstein hergestellt. Nach dem Löschen des Calciumoxids mit Wasser wird die Suspension gereinigt und mit dem Kohlendioxid aus dem Brennvorgang carbonisiert. Durch Variation der Fällungsparameter (Temperatur, Konzentration, Fällungszeit) und Nachbehandlung, wie z.B. Mahlung, werden, je nach Verwendungszweck, spezielle Modifikationen und Qualitäten hergestellt.

In der Papiererzeugung wird CCP in zunehmendem Maße eingesetzt, da sich CCP im Vergleich zu natürlicher Kreide durch einen höheren Weißgrad und eine bessere Opazität auszeichnet und zu einem reduzierten Verbrauch von optischen Aufhellern führt.

Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von synthetischem, ge-fälltem Calciumcarbonat unter Verwendung Calcium-haltiger Reststoffe bereitzustellen, wodurch die kostenintensive Deponierung derartiger Reststoffe weiter reduziert werden kann und das in den Reststoffen enthaltene Calcium gleichzeitig durch Rückgewinnung in Form von hochwertigem Calciumcarbonat beispielsweise in der Papiererzeugung und -veredelung als Rohstoffersatz wieder eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen 1 bis 15 gekennzeichneten Merkmale gelöst. WO 97/28087

- 3 -

Insbesondere wird ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calcium-haltigen Reststoffen bereitgestellt, umfassend die Schritte:

- (a) Suspendieren der Calcium-haltigen Reststoffe in einer wässrigen Lösung,
- (b) Abtrennen der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser ersten Suspension zum Erhalt einer ersten Calciumionen-haltigen Lösung und
- (c) Fällen von Calciumcarbonat aus der ersten Calciumionenhaltigen Lösung bei einem pH-Wert von größer als 7.

Der Begriff "Reststoffe" umfaßt Stoffe, die bei der Energieumwandlung, bei der Verbrennung oder bei der Herstellung, Bearbeitung oder Verarbeitung von Stoffen anfallen. Bevorzugt werden Verbrennungsrückstände von bei der Papierherstellung anfallenden Reststoffen verwendet. Diese Verbrennungsrückstände enthalten beispielsweise über 20 Gew.-% Calcium, das teilweise als Calciumoxid und/oder als wasserunlösliche Calciumverbindungen wie Calciumsilicate vorliegt.

Der Begriff "Calciumcarbonat" umfaßt synthetisches, gefälltes Calciumcarbonat (CCP).

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Reststoffe suspendiert, wobei der Begriff "Suspendieren" das Vermischen bzw. Dispergieren der Reststoffe mit Wasser oder einer wässrigen Lösung in einer geeigneten Vorrichtung bei einer geeigneten Temperatur beispielsweise im Bereich von 15 bis 80 °C, vorzugsweise von 20 bis 30 °C umfaßt. Beim Suspendieren Verbrennungsrückstände von beispielsweise Papierherstellung anfallenden Reststoffen in Wasser weist die Suspension aufgrund des hohen Calciumoxid-Anteils meistens einen pH-Wert von größer als 7 auf. In einer derartigen Suspension geht das Calciumoxid als Ca²⁺ und 2OH⁻in Lösung. Zur Erhöhung der Stabiltität solcher Suspension können Suspendierhilfen wie grenzflächenaktive Stoffe zugegeben werden.

Beispielhaft sind in Tabelle 1 und 2 die Untersuchungsergebnisse von Analysen einiger Verbrennungsrückstände von bei der Papiernerstellung angefallenen Reststoffen dargestellt.

<u>Tabelle 1</u>. Untersuchungsergebnisse von Verbrennungsrückständen (vgl. Proben-Codes) von bei der Papierherstellung angefallenen Reststoffen

| | |] 5 | Proben-Code | | |
|--------------------|---------|-------|-------------|-------|--|
| Parameter | Einheit | A03 | A16 | A18-3 | |
| Glühverlust | olo | < 0,1 | 9,1 | 3,0 | |
| pH-Wert | | 12,5 | 11,9 | 9,2 | |
| Gesamt-Kohlenstoff | ક | 0,5 | 4,0 | 1,8 | |
| Gesamt-Stickstoff | 8 | 0,07 | 0,03 | 0,04 | |
| Phosphor | mg/kg | 1930 | 1790 | 1040 | |
| Kalium | * | 1,1 | 0,9 | 0,2 | |
| Calcium | * | 17,2 | 23,4 | 16,9 | |
| Magnesium | ફ | 1,6 | 0,8 | 1,4 | |

<u>Tabelle 2.</u> Untersuchungsergebnisse von Verbrennungsrückstände (vgl. VR1 bis VR3) von bei der Papierherstellung angefallenen Reststoffen

| Parameter | VR1 | VR2 | VR3 |
|-----------|------|------------|------|
| | | in Masse-% | |
| Mg | 0,9 | 0,8 | 1,6 |
| Al | 9,0 | 6,1 | 1,4 |
| Si | 8,4 | 6,6 | 3,6 |
| S | 0,4 | 0,8 | 0,8 |
| K | 0,2 | 0,1 | 5,5 |
| Ca | 21,4 | 18,2 | 16,8 |
| Fe | 2,6 | 0,3 | 1,4 |
| Na | 0,4 | 0,4 | 0,7 |
| p | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| Ti | 1,8 | 0,1 | 0,1 |

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform weist diese erste Suspension von Schritt (a) einen pH-Wert von kleiner als 7 auf, wodurch auch Verbindungen wie Calciumsilicate, die in basischem Milieu im wesentlichen nicht löslich sind, in gelöster Form vorliegen können. Der pH-Wert von kleiner als 7 kann durch Zugabe von mindestens einem sauren Agens zu dieser ersten Suspension oder durch Suspendieren der Reststoffe in ei-

- 5 -

ner mindestens ein saures Agens enthaltenden wässrigen Lösung eingestellt werden. Das saure Agens ist vorzugsweise eine anorganische Säure, wie HCl oder HNO3, oder eine organische Säure oder ein Gemisch davon.

Aufgrund der hohen Temperaturen der Reststoffverbrennungsprozesse kommt es durch Zersetzungen der mineralischen Reststoffinhaltsstoffe, wie z.B. Kaolin und Calciumcarbonat, zu reaktionsfähigen Oxidgemischen, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Calciumoxid, die sich wiederum zu wasserunlöslichen Verbindungen, wie z.B. Calciumsilicat, umsetzen können. Diese wasserlöslichen Verbindungen, insbesondere Calciumsilicat, sind zumindest anteilig in saurem Milieu löslich.

In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser ersten Suspension zum Erhalt einer ersten Calciumionen-haltigen Lösung abgetrennt. Der Begriff "im wesentlichen nicht-lösliche Bestandteile" umfaßt die nach dem Suspendieren der Reststoffe unlöslichen Feststoffteilchen der Suspension.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die abgetrennten, im wesentlichen nicht-lösliche Bestandteile in einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert von kleiner als 7, vorzugsweise kleiner als 3, am meisten bevorzugt bei einem pH-Wert im Bereich von 1 bis 2 und bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 80 °C, vorzugsweise von 20 bis 30 °C suspendiert und die im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser zweiten Suspension zum Erhalt einer zweiten Calciumionen-haltigen Lösung abgetrennt. Der pH-Wert von kleiner als 7 kann durch Zugabe von mindestens einem saurer. Agens zu dieser zweiten Suspension oder durch Suspendieren der abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile in einer mindestens ein saures Agens enthaltenden wässrigen Lösung eingestellt werden. Das saure Agens ist vorzugsweise Kohlendioxid bzw. Kohlensäure, eine anorganische Säure, wie HCl oder HNO3, oder eine organische Säure oder ein Gemisch davon.

- 6 -

Der Begriff "Abtrennen" umfaßt physikalische Trennverfahren, wie die Filtration, Zentrifugation oder Sedimentation, zum Erhalt der ersten oder zweiten Calciumionen-haltigen Lösung. Vorzugsweise erfolgt das Abtrennen der im wesentlichen nichtlöslichen Bestandteile der ersten Suspension und/oder der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der zweiten Suspension durch Filtration, wobei, abhängig von der Filtrationseinrichtung, ein Druck von beispielsweise 2,5x10³ bis 7x10⁵ Pa angelegt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die zweite Calciumionen-haltige Lösung vor Schritt (c) mit der ersten Calciumionen-haltigen Lösung von Schritt (b) zum Erhalt einer dritten Calciumionen-haltigen Lösung vereinigt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der dritten Calciumionen-haltigen Lösung vor Schritt (c) eine oder mehrere Carbonationen-erzeugende Verbindungen, wie Kohlendioxid, Kohlensäure oder ein Salz der Kohlensäure, wie Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumcarbonate oder -hydrogencarbonate, in einer, insbesondere für die im nachfolgenden Schritt (c) durchzuführende Fällung, ausreichenden Konzentration, vorzugsweise im Überschuß, bezogen auf das gelöste Calcium, zugegeben werden.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der dritten Calciumionen-haltigen Lösung vor Schritt (c) mindestens ein basisches Agens, wie NaOH, KOH, Ca(OH)₂ oder NH₃, in einer ausreichenden Konzentration zur Einstellung eines pH-Wertes von größer als 7, vorzugsweise größer als 7,5 und mehr bevorzugt bei einem pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 zugegeben werden.

- 7 -

In Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Calciumcarbonat aus der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder dritten Calciumionen-haltigen Lösung bei einem pH-Wert von größer als 7, vorzugsweise größer als 7,5 und mehr bevorzugt bei einem pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 und bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 50 °C, vorzugsweise von 20 bis 30 °C gefällt.

Der Begriff "Fällen" bzw. "Präzipitieren" umfaßt das Ausscheiden der Calciumionen als Calciumcarbonat-Niederschlag. Das Fällen wird durch Zugabe eines oder mehrerer Fällungsmittel, wie die Carbonationen-erzeugende Verbindungen, und/oder durch Einstellung des pH-Werts und/oder der Temperatur bewirkt, wobei das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat in der Fällungslösung überschritten wird.

Das vorstehend definierte basische Agens und/oder die vorstehend definierte Carbonationen-erzeugende Verbindung können auch in Schritt (c) zur Einleitung und/oder Aufrechterhaltung des Fällvorgangs in einer ausreichenden Konzentration der Fällungslösung zugegeben werden, wobei die Fällungslösung einen pH-Wert von größer als 7, vorzugsweise größer als 7,5 und mehr bevorzugt einem pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5 aufweist.

Nach dem Fällschritt wird das so erhaltene Calciumcarbonat von, der Fällungslösung durch im Stand der Technik bekannte Methoden, wie die Filtration oder Zentrifugation, abgetrennt und einer Trocknung, beispielsweise bei 105 °C, unterworfen.

Die Fällungslösung kann, gegebenenfalls nach geeigneter Aufbereitung, beispielsweise durch Ionenaustausch oder Membrantechnologie (z.B. "Osmose" oder "Umkehrosmose"), mindestens teilweise zum Suspendieren der Reststoffe in Schritt (a) und/oder zum Suspendieren der in Schritt (b) abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile verwendet werden.

- 8 -

Vorzugsweise wird das Prozeßwasser des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem geschlossenen Kreislauf geführt.

<u>Die Figur 1</u> ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Durch das nachfolgende Beispiel wird die vorliegende Erfindung näher erläutert.

Der in diesem Beispiel eingesetzte Verbrennungsrückstand zeigt die folgende Zusammensetzung (Hauptbestandteile):

| Calcium | 20,5 | Gew % |
|-----------|------|-------|
| Magnesium | 3,0 | Gew % |
| Silicium | 15,4 | Gew % |
| Aluminium | 10,1 | Gew 8 |
| Chlorid | 280 | mg/kg |
| Sulfat | 40 | mg/kg |

In den kühl-und heizbaren Edelstahl-Lösebehälter (1) wurden 3 L entionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren 150 g des Verbrennungsrückstandes zugegeben. Die Temperatur der Suspension wurde mittels eines Thermoelements und einem Regler auf 30 °C (±2 °C) eingestellt. Während des Rührvorgangs bei einer Drehzahl von 60 min⁻¹ wurde die Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen. Nachdem keine signifikante Zunahme der Leitfähigkeit mehr festzustellen war, wurde der Rührvorgang beendet und die Filtration eingeleitet. Nach Schließen des Deckels des Lösebehälters (1) wurde ein Druck von 2x10⁵ Pa angelegt. Die Suspension wurde über eine Glasfritte, die im Boden des Lösebehälters angeordnet ist, in ein Auffangbehältnis (2) filtriert und das Filtrat in einen 4 L fassenden Vorratsbehälter (3) überführt. Die resultierende Calciumionen-enthaltende Lösung zeigte folgende Parameter:

pH-Wert: 12,3

Leitfähigkeit: 400 mS/m

Gesamttrockenrückstand: 3200 mg/L

gelöstes Calcium: 450 mg/L

WO 97/28087

- 9 -

Der wasserunlösliche Rückstand ("Filterrückstand"), der im Lösebehälter (1) zurückblieb, wurde anschließend mit 3 L einer 0,5 M HCl-Lösung versetzt. Diese Suspension wurde ebenfalls zwischen 28 und 32 °C gehalten. Als Rührgeschwindigkeit wurden wieder 60 min⁻¹ eingestellt. Der Rührvorgang wurde nach etwa 30 min beendet. Die Trennung des HCl-löslichen Anteils vom Feststoff erfolgte wieder durch Filtration unter den vorstehend aufgeführten Bedingungen. Das resultierende Filtrat wurde zum Erhalt einer zweiten Calciumionen-enthaltenden Lösung in einen zweiten, 4 L fassenden Vorratsbehälter (4) überführt.

Zur nachfolgenden Fällung wurden die Calciumionen-enthaltenden Lösungen aus den Vorratsbehältern (3) und (4) in dem Fällungsbehälter (5) vereinigt. Über eine Dosiereinrichtung wurde eine konzentrierte NaOH-Lösung zugegeben, bis ein pH-Wert von 9 erreicht wurde. Der Inhalt des Fällungsbehälters wurde bei einer Drehzahl von 120 min⁻¹ gerührt. Aus einer Druckgasflasche mit Reduzierventil wurde CO_2 mit einem Volumenstrom von etwa 50 L/h in die Lösung eingeleitet. Um den pH-Wert im schach Alkalischen zu halten, wurde während der Fällung konzentrierte NaOH-Lösung zudosiert. Nach etwa 50 min wurde das Einleiten von CO2 beendet und der ausgefallene Feststoff wurde mittels einer Filtrationseinrichtung (6) von der wässrigen Phase abgetrennt. Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Fällung wurde in die wässrige Phase nochmals CO_2 eingeleitet, wobei keine weitere Niederschlagsbildung festzustellen war. Die wässrige über eine Leitungsund serreinigungseinrichtung in den Lösebehälter (1) zurückgeführt.

Die Auswaage des bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Feststoffs betrug 68,1 g. Die röntgenmikroanalytische und acidimetrische Analyse zeigten, daß der gefällte Feststoff aus nahezu 100 % Calciumcarbonat besteht.

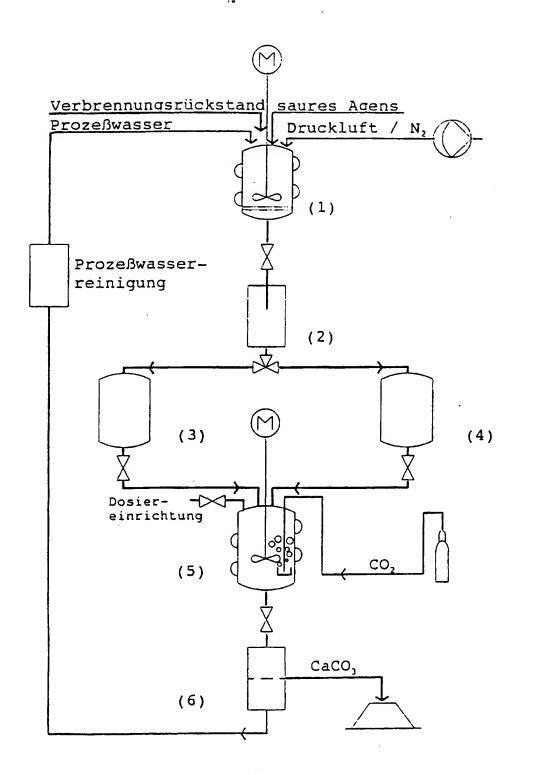
Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbonat aus Calciumhaltigen Reststoffen, umfassend die Schritte:
 - (a) Suspendieren der Calcium-haltigen Reststoffe in einer wässrigen Lösung,
 - (b) Abtrennen der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser ersten Suspension zum Erhalt einer ersten Calciumionen-haltigen Lösung und
 - (c) Fällen von Calciumcarbonat aus der ersten Calciumionen-haltigen Lösung bei einem pH-Wert von größer als 7.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der Reststoffe in einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert von kleiner als 7 suspendiert werden, die im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile dieser zweiten Suspension zum Erhalt einer zweiten Calciumionen-haltigen Lösung abgetrennt werden und diese zweite Calciumionen-haltige Lösung vor Schritt (c) mit der ersten Calciumionen-haltigen Lösung von Schritt (b) zum Erhalt einer dritten Calciumionen-haltigen Lösung vereinigt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Suspension von Schritt (a) einen pH-Wert von kleiner als 7 aufweist.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der ersten Suspension und/oder der zweiten Suspension ein saures Agens zugegeben wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die wässrige Lösung in Schritt (a) und/oder die zum Suspendieren der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile verwendete wässrige Lösung ein saures Agens enthält.

- 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das saure Agens Kohlendioxid, eine anorganische Säure oder eine organische Säure oder ein Gemisch davon ist.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die anorganische Säure HCl oder HNO3 ist.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das Abtrennen der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der ersten Suspension und/oder der im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile der zweiten Suspension durch Filtration erfolgt.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Filtration unter Druck ausgeführt wird.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der dritten Calciumionen-haltigen Lösung vor Schritt (c) ein basisches Agens zugegeben wird.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das basische Agens NaOH, KOH, Ca(OH)₂ oder NH₃ oder ein Gemisch davon ist.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, worin der ersten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der zweiten Calciumionen-haltigen Lösung und/oder der dritten Calciumionen-haltigen Lösung vor und/oder in Schritt (c) eine oder mehrere Carbonationen-erzeugende Verbindungen zugegeben werden.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Carbonationen-erzeugende Verbindung Kohlendioxid oder ein Salz der Kohlensäure ist.

- 12 -

- 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, worin das gefällte Calciumcarbonat von der Fällungslösung abgetrennt wird und einer Trocknung unterworfen wird.
- 15. Verfahren nach Anspruch 14, worin die Fällungslösung, gegebenenfalls nach geeigneter Aufbereitung, mindestens teilweise zum Suspendieren der Reststoffe in Schritt (a) und/oder zum Suspendieren der in Schritt (b) abgetrennten, im wesentlichen nicht-löslichen Bestandteile verwendet wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter mal Application No PCT/DE 97/00197

| A. CLASS IPC 6 | ification of subject matter C01F11/18 D21C5/02 | | |
|--|--|---|--|
| According t | According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC 3. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C01F D21C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) E. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ** Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X EP 0 673 879 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 27 September 1995 see page 3, line 42 - line 52; claims 1,8 EP 0 558 275 A (PRETORIA PORTLAND CEMENT COMPA) 1 September 1993 see column 3, line 31 - line 39; claims P,X DE 44 36 689 A (LINDE AG) 18 April 1996 see the whole document | | |
| 8. FIELDS | SEARCHED | | |
| Minimum d IPC 6 | | adon symbols) | |
| Documenta | non searched other than minimum documentation to the extent that | t such documents are included in the fields : | scarched |
| Electronic d | iata base consulted during the international search (name of data bi | ase and, where practical, search terms used) | |
| C. DOCUM | IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the | relevant passages | Relevant to claum No. |
| x | 27 September 1995 | | 1 |
| X | COMPA) 1 September 1993 | | |
| P,X | | il 1996 | 1,12-14 |
| A | ES M) 9 February 1989 see page 3, line 15 - line 24; c | | . 1,6 |
| | | -/ | |
| | | · | |
| | | | |
| X Furt | her documents are listed in the continuation of box C. | X Patent family members are listed | in annex. |
| 'A' document consider of cartier of filing of the catalog of the c | ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or | or priority date and not in conflict we cited to understand the principle or it invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or ments, such combination being obvious the art. "A" document member of the same patent | chained invention but the application but the application but the considered to occurrent is taken alone claimed invention the considered to occurrent is taken alone claimed invention the core other such docurent to a person skilled in family |
| | 5 June 1997 | 3. 67. 97 | , |
| Name and n | nailing address of the ISA | J. U/, J/ | |
| | European Patent Mice, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2230 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, | 7alm. W | |

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter onal Application No
PCT/DE 97/00197

| · (C | GOOD) DUCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | PCT/DE 97/00197 |
|-----------|---|-----------------------|
| ategory * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant pastages | Relevant to claim No. |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN. vol. 005, no. 067 (C-053), 7 May 1981 | 1,3-6 |
| | & JP 56 017925 A (MARUO CALCIUM KK), 20 February 1981, see abstract | |
| A | DE 14 67 287 A (TOA GOSEI KAGAKU KUBUSHIKI KAISHA) 13 February 1969 see the whole document | 1,10,11 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 9415 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 94-124472 XP002033653 & JP 06 073 690 A (HOKUETSU PAPER MILLS), 15 March 1994 | |
| | see abstract | |
| | · | |
| | | |
| | | • |
| | | |
| | | - |
| | | |
| | | |
| | , | |
| | | |
| | | |

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter anal Application No PCT/DE 97/00197

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| EP 0673879 A | 27-09-95 | AU 1349595 A CA 2142663 A JP 8048518 A | 07-09-95 29-08-95 20-02-96 |
| EP 0558275 A | 01-09-93 | CA 2090088 C US 5376343 A ZA 9301376 A | 25-07-95 27-12-94 23-09-93 |
| DE 4436680 A | 18-04-96 | NONE | |
| WO 8900980 A | 09-02-89 | HU 209326 B AU 2120688 A EP 0368919 A US 5053144 A | 28-04-94 01-03-89 23-05-90 01-10-91 |
| DE 1467287 A | 13-02-69 | FR 1527666 A GB 1049815 A | 09-10-68 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

inter onales Aktenzeichen
PCT/DE 97/00197

| A. KLASS IPK 6 | rizierung des anmeldungsgegenständes C01F11/18 D21C5/02 | | |
|--|---|--|--|
| | | | |
| | sternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen K | Classifikation und der IPK | |
| | RCHIERTE GEBIETE ver Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb | hole) | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| IPK 6 | CO1F D21C | | |
| Recherchier | rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s | oweit diese unter die recherchierten Gebiet | æ fallen |
| Während de | er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (h | Name der Datenbank und evtl. verwendete | : Suchbegnife) |
| C. ALS W | ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal | be der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 673 879 A (RHONE POULENC SPE 27. September 1995 siehe Seite 3, Zeile 42 - Zeile 5 Ansprüche 1,8 | | 1,4,6-8, 12-14 |
| x | EP 0 558 275 A (PRETORIA PORTLAND COMPA) 1.September 1993 siehe Spalte 3, Zeile 31 - Zeile Ansprüche | | 1,3-6, 12-14 |
| P,X | DE 44 36 680 A (LINDE AG) 18.Apri siehe das ganze Dokument | il 1996 | 1,12-14 |
| A | WO 89 00980 A (AQUATECH KORNYEZET ES M) 9.Februar 1989 siehe Seite 3, Zeile 15 - Zeile 2 Anspruch 1; Beispiel 1 | | 1,6 |
| | | -/ | |
| | tere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu ehmen | X Siehe Anhang Patentfamilie | |
| 'A' Veröff aber ii 'E' älteres Anme 'L' Veröff | E Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : fentlichung, die den allgemeisen Stand der Technik definiert, sicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer | "T Spätzre Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlei Anmeldung nicht kollidiert, sondern n Erfindung zugundeliegenden Prinzipa Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentlichtung von besonderen betrinderischer Tätigkeit berühend betrinderischer Betrinderischer Tätigkeit berühend betrinderischer Betrinderischer Tätigkeit berühend betrinderischer Betrinderische Betrinderischer Betrinderischer Betrinderischer Betrinderischer Betrinderischer Betrinderischer Betrinderische Betr | ht worden ist und mit der vur zum Verständnis des der i oder der ihr zugrundehegenden untung, die beanspruchte Erfindung nehung nicht als neu oder auf |
| andern soll or ausgel "O" Veröff eine B "P" Veröff | en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) (entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Annehledabum, aber nach | "Y" Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mi Veröffentlichungen dieser Kategorie is diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb | nutung, die beanspruchte Erfindung gieit beruhend betrachtet it einer oder mehreren anderen n Verbindung gebracht wird und n naheliegend ist |
| | eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Re | |
| | 5.Juni 1997 | 3. 07. 97 | |
| Name und | Postanschrift der Internationale Recherchenbehorde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijt Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+ 31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Zalm, W | |

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzerchen
PCT/DE 97/00197

| | | PCI/UE 37/C | | |
|--|--|-------------|------------------|--|
| C.(Forssetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN C.(Forssetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE C.(Forssetzung) ALS | | | | |
| Kategorie | Bezeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm | enden Tale | tr. Anspruch Nr. | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 067 (C-053), 7.Mai 1981 & JP 56 017925 A (MARUO CALCIUM KK), 20.Februar 1981, siehe Zusammenfassung | | 1,3-6 | |
| A | DE 14 67 287 A (TOA GOSEI KAGAKU KUBUSHIKI KAISHA) 13.Februar 1969 siehe das ganze Dokument | | 1,10,11 | |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 9415 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 94-124472 XP002033653 & JP 06 073 690 A (HOKUETSU PAPER MILLS), 15.März 1994 siehe Zusammenfassung | | | |
| | · | | | |
| | | · | | |
| | | | • | |
| | | | | |
| | | | • | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Formblatt PCT/ISA/218 (Fortsetzing von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlicht. ".n. die zur seiben Patentiamilie gehoren

Inter onales Aktenzeichen
PCT/DE 97/00197

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veroffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|---|--|
| EP 0673879 A | 27-09-95 | AU 1349595 A CA 2142663 A JP 8048518 A | 07-09-95 29-08-95 20-02-96 |
| EP 0558275 A | 01-09-93 | CA 2090088 C US 5376343 A ZA 9301376 A | 25-07-95 27-12-94 23-09-93 |
| DE 4436680 A | 18-04-96 | KEINE | |
| WO 8900980 A | 09-02-89 | HU 209326 B AU 2120688 A EP 0368919 A US 5053144 A | 28-04-94 01-03-89 23-05-90 01-10-91 |
| DE 1467287 A | 13-02-69 | FR 1527666 A GB 1049815 A | 09-10-68 |